

- (19) Japanese Patent Office
- (11) Publication number: 07278374
- (43) Date of publication of application: 24.10.95
- (51) Int. Cl C08L 23/10
C08K 5/20
- (21) Application number: 0693763
- (22) Date of filing: 06.04.94
- (71) Applicant: NEW JAPAN CHEM CO LTD
- (72) Inventors: KITAGAWA HIROSHI
Kyoto-Fu, Kyoto-City, Fuchimi-Ku
Yakura-Cho, 13
New JAPAN CHEM CO LTD.
YANA YOSHITAKA
IKEDA NAOKI
YOSHIMURA MASAFUMI
MIZOGUCHI KAZUAKI

(54) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION

(57) [Abstract]

[Aim]

To supply polypropylene resin composition having high crystallization temperature and greatly improved transparency.

[Content]

The polypropylene resin composition related to the present invention comprises polypropylene resin, crystalline nucleating agent, and tricarballic acid-type amide compound. The effective crystalline nucleating agent involves metal salt of aromatic carboxylic acid, aromatic carboxylic acid anhydride, metal salt of aromatic phosphoric acid ester, amine salt of aromatic phosphoric acid ester, and sorbitol derivatives. The sorbitol derivatives are more preferable.

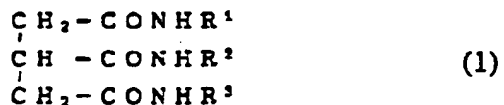
[0000]

[Field of invention]

[Claim 1]

Polypropylene resin composition which is characterized by containing polypropylene resin, crystalline nucleating agent, one or more tricarballic acid-type amide compounds represented by the formula (1).

[Structure 1]



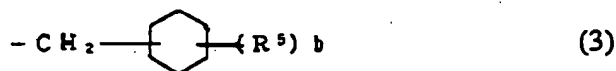
(wherein R^1 , R^2 , R^3 are the same or different and each represents a hydrogen atom, cycloalkyl group, groups represented by the formula (2) or the formula (3). But there is no possibility that all of R^1 , R^2 , R^3 are hydrogen atom.)

[Structure 2]



(wherein R^4 is alkyl group having 1-3 carbon atoms. a is 1 to 5.)

[Structure 3]



(wherein R^5 is alkyl group having 1-3 carbon atoms. b is 0-5.)

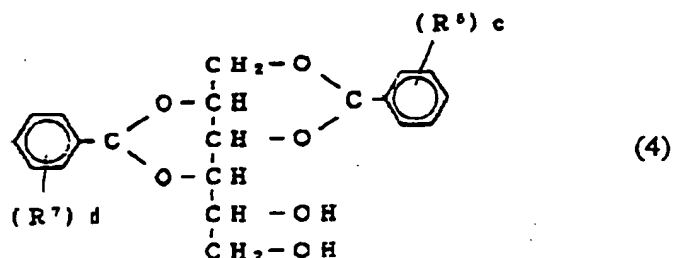
[Claim 2]

The polypropylene resin composition as described in claim 1 which is one kind or more compounds selected from groups of metal salt of aromatic carboxylic acid, aromatic carboxylic acid anhydride, metal salt of phosphoric acid ester, amine salt of phosphoric acid ester, and sorbitol derivatives as a crystalline nucleating agent.

[Claim 3]

The polypropylene resin composition as described in claim 1 or 2 which is compound that the sorbitol derivatives are represented by the formula (4).

[Structure 4]



(wherein R^6 , R^7 are the same or different, and each represents alkyl group having 1-5 carbon atoms, alkoxy group having 1-5 carbon atoms, or halogen group. c, d are the same or different and 0-3.)

[Claim 4]

The polypropylene resin composition as described in claim 1 or 2 in which sorbitol derivative is dibenzylidene sorbitol, bis(p-methyl benzylidene) sorbitol, bis(p-ethylbenzylidene) sorbitol, bis(2,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, bis(3,5-dimethylbenzylidene) sorbitol, bis(p-chlorobenzylidene) sorbitol, benzylidene-p-chlorobenzylidene sorbitol, benzylidene-alkyl substituted benzylidene sorbitol.

[Claim 5]

The polypropylene resin composition as described in one of claims 1-4, in which amide compound is tricarballic acid tricyclohexyl amide, tricarballic acid tris(2-methyl cyclohexyl amide), tricarballic acid tricyclohexane methyl amide, and/or tricarballic acid tris(2,3-dimethylcyclohexyl amide).

[Claim 6]

The polypropylene resin composition as described in one of claims 1-5 in which a 0.001-5 part by weight of each crystalline nucleating agent and the amide-type compound was added to 100 parts by weight of a polypropylene resin.

[Detailed description of the invention]

[0001]

[Industrial application area]

The present invention relates to a polypropylene resin composition having an improved transparency.

[0002]

[Previous technology]

Polypropylene-type resin has been applied for a wide variety of area as a material of film molding, sheet molding, blow molding, injection molding, because of its excellent processibility, mechanical property, electrical property.

[0003]

Although the resin has excellent properties, it has problems that the transparency is not good because of its crystalline property which results in spoiling the commodity value in the application areas.

[0004]

Up to the present, several attempts have been made to improve the crystallizability and/or transparency of polypropylene-type resin.

As the method, for example, it is known to add crystalline nucleating agent, such as metal salt of carboxylic acid, metal salt or anhydride of aromatic carboxylic acid, metal salt or aliphatic higher amin salt of phosphoric acid ester, amine salt and metal salt of aliphatic dicarboxylic acid, or sorbitol derivative, to polypropylene resin.

[0005]

However, these compounds have problems that it is insufficient for the effect, further and higher transparency is demanded for the crystalline nucleating agent, which shows modifier effect on resin.

Thus, it is demanded for further improvement.

[0006]

[Subject to solve by the invention]

An object of the present invention is to solve the above mentioned problems in the crystalline nucleating agent and to propose polypropylene resin compositions having improved transparency.

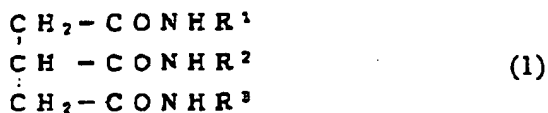
[0007]

[Method to solve the subject]

Under the circumstances, the present inventors conducted extensive research to solve the above problems, and found that improved effect on the transparency can be achieved by using together an amide compound having a specific structure and known crystalline nucleating agent to a polypropylene resin. The present invention has been accomplished based on this novel finding.

Namely, the propylene resin composition of the present invention is characterized by containing crystalline nucleating agent, and one kind or more tricarballytic acid-type amide compound represented by the formula (1).

[Structure 5]



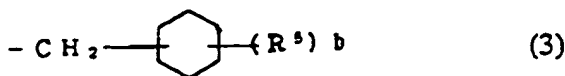
(wherein R¹, R², R³ are the same or different and each represents a hydrogen atom, cycloalkyl group, groups represented by the formula (2) or the formula (3). But there is no possibility that all of R¹, R², R³ are hydrogen atom.

[Structure 6]



(wherein R⁴ is alkyl group having 1-3 carbon atoms. a is 0-5.

[Structure 7]



(wherein R^s is alkyl group having 1-3 carbon atoms. b is 0-5.

The amide-type compound of the formula (1) can be easily prepared by subjecting a prescribed tricarballic acid or its anhydride or its ester, and one kind or more monoamine to known amidation reactions.

The amide-type compound related to the present invention includes all amide-type compounds including monoamide compounds, diamide compounds, triamide compounds.

[0014]

The monoamine includes cyclohexylamine, 2-methyl cyclohexylamine, 3-methyl cyclohexylamine, 4-methyl cyclohexylamine, 2,3-dimethyl cyclohexylamine, 2,4-dimethyl cyclohexylamine, 2,5-dimethyl cyclohexylamine, 2,6-dimethyl cyclohexylamine, 3,4-dimethyl cyclohexylamine, 3,5-dimethyl cyclohexylamine, 3,6-dimethyl cyclohexylamine, trimethyl cyclohexylamine, tetramethyl cyclohexylamine, hexamethyl cyclohexylamine, cyclohexylmethanamine, methylcyclohexylmethanamine, dimethylcyclohexylmethanamine, trimethylcyclohexylmethanamine.

[0015]

The crystalline nucleating agent related to the present invention is not restricted as long as there is the compound which can lead higher crystallization temperature and/or transparency of polypropylene resin composites. It includes one or more compounds selected from groups of metal salt of aromatic carboxylic acid, aromatic carboxylic acid anhydride, metal salt of aromatic phosphoric acid ester, amine salt of aromatic phosphoric acid ester, and sorbitol derivatives. The sorbitol derivatives are more preferable.

[0016]

The metal salt of aromatic carboxylic acid includes sodium benzoic acid, sodium p-tert-butylbenzoic acid, hydroxy-bis(p-tert-butylbenzoic acid) aluminium (herein after briefly referred to as 'TBBA').

[0017]

The aromatic carboxylic acid anhydride includes anhydrides of benzoic acid, p-tert-butylbenzoic acid, alkylsubstituted benzoic acid.

[0018]

The metal salt of phosphonic acid ester includes phosphonic acid bis(p-tert-butylphenyl)sodium, phosphonic acid 2,2'-methylene bis(4,6-di-tert-butylphenyl)sodium (herein after briefly referred to as 'PBF').

[0019]

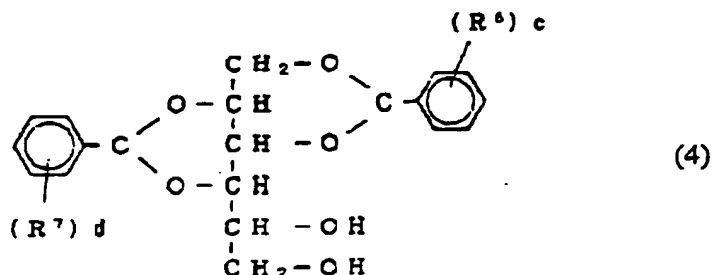
The amine salt of phosphonic acid ester includes amine salts of phosphonic acid 2,2'-methylene bis(4,6-di-tert-butylphenyl) and aliphatic higher amine.

[0020]

The sorbitol derivative includes symmetric and asymmetric diacetal compound represented by the formula (4).

[0021]

[Structure 8]



(wherein R^6 , R^7 are the same or different, and each represents alkyl group having 1-5 carbon atoms, alkoxy group having 1-5 carbon atoms, or halogen. c , d are the same or different and 0-3.)

[0022]

The diacetal compound includes dibenzylidene sorbitol (herein after briefly referred to as 'DBS'), bis(p-methylbenzylidene)sorbitol (herein after briefly referred to as 'MDBS'), bis(p-ethylbenzylidene)sorbitol, bis(2,4-dimethylbenzylidene)sorbitol, bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol (herein after briefly referred to as 'DMBS'), bis(3,5-dimethylbenzylidene)sorbitol, bis(p-chlorobenzylidene)sorbitol, benzylidene-p-chlorobenzylidene sorbitol, benzylidene-alkylsubstituted benzylidene sorbitols.

[0023]

The crystalline nucleating agent related to the present invention can be used alone and together more than two as long as the effect of the invention would not lose.

[0024]

As to the combination of the crystalline nucleating agent and amide-type compound, the excellent together-use effect includes the combination of sorbitol derivatives and one or more amide-type compound selected from groups of tricarballic acid tricyclohexyl amide (herein after referred as to 'CHA'), tricarballic acid tris(2-methylcyclohexyl amide) (herein after referred as to '2MCHA'), tricarballic acid tris(tricyclohexane methyl amide) (herein after referred as to 'CHMA'), tricarballic acid tris(2,3-dimethylcyclohexyl amide) (herein after referred as to 'DCHA').

[0025]

The tricarballic acid-type amide related to the present invention, because it shows the additional effect of trans-

parency without any adversely affect on the crystallization temperature, is considered to act as a significant transparency modifier on the polypropylene resin composites.

[0026]

The polypropylene-type resin for use in the present invention is a polymer predominantly comprising propylene. Examples thereof include a propylene homopolymer, a random or blockcopolymer comprising propylene and other α -olefins (for example, ethylene, butene-1, pentene-1, 4-methylpentene-1, hexene-1 and like) and vinyl acetate, or a blend polymer comprising the above-mentioned polypropylene-type resin and a small proportion of a thermoplastic resin (for example, high density polyethylene, polybutene, poly-4-methylpentene and like). Especially, crystalline nucleating agent and the amide compounds related to the present invention show significant effect of the together-use on the propylene homopolymer, propylene-ethylene random copolymer resin.

[0027]

The catalyst which can be used for the production of such polymers includes not only Ziegler-Natta catalyst which is commonly employed but also a combination catalyst, such as one wherein a transition metal compound (e.g. titanium halides such as titanium trichloride, titanium tetrachloride, etc.) supported on a support composed mainly of magnesium halide, such as magnesium chloride, is combined with an alkylaluminium compound (e.g. triethylaluminium, diethylaluminium chloride, etc.).

[0028]

The melt flow rate (hereinafter referred to briefly as "MFR"; measured in accordance with JIS K 6758-1981) of the polypropylene resin component can be appropriately selected according to the molding method to be employed, and is generally about 0.1 to 200 g/10 min. and preferably about 0.5 to 100 g/10 min.

[0029]

The amount of the crystalline nucleating agents for use in the present invention can be appropriately selected without restricting as long as there is the prescribed effect, and generally is about 0.001 to 5, preferably about 0.01 to 2 part by weight, relative to 100 parts by weight of the polypropylene-type resin.

[0030]

The amount of the amide-type compounds for use in the present invention can be appropriately selected without restricting as long as there is the prescribed effect, and generally is about 0.001 to 5, preferably about 0.01 to 2 part by weight, relative to 100 parts by weight of the polypropylene-type resin.

[0031]

If the proportion of the amide-type compound is less than 0.001 part by weight, the prescribed effect of improved transparency would not be obtained, while the use of the amide-type compound in excess of 5 parts by weight is not rewarded with a commensurate effect. The both cases are unpractical and uneconomical, thus are not preferred.

[0032]

To the polypropylene resin composition of the present invention, the known modifiers for polypropylene can be added in the range which does not adversely affect the effects of the invention, depending on the purpose of use and its application.

[0033]

The polypropylene resin modifier include the additives described in "Additives Handbook of Positive List" (October, 1990), edited by Sanitary Society for polyolefins. It includes stabilizers (metal compounds, epoxy compounds, nitrogen compounds, phosphine compounds, sulfur compounds), ultraviolet absorbers (benzophenone compounds, benzotriazole compounds or the like), antioxidants (phenol compounds, phosphorus compounds, sulfur compounds), surfactants, lubricants (aliphatic hydrocarbons such as liquid paraffin and wax, higher aliphatic acids having 8 to 22 carbon atoms, metal (Al, Ca, Mg and Zn) salts of higher aliphatic acids having 8 to 22 carbon atoms, aliphatic acid having 8-22 carbon atoms, aliphatic alcohols having 8-22 carbon atoms, polyglycol, esters composed of higher (4-22 carbon atoms) aliphatic acids and aliphatic primary (4-18 carbon atoms) alcohols, higher aliphatic (8-22 carbon atoms) amides, silicone oil, Rodin derivatives), fillers (talc, hydrotalcite, mica, zeolite, pearlite, silicate clay, calcium carbonate, glass fibers, and the like), foaming agent, foaming auxiliaries, polymer additives, plasticizers (dialkyl phthalates, dialkyl hexahydrophthalate), crosslinking agents, crosslinking promoters, antistatic agents, flame retardants, dispersants, organic-inorganic pigments, processing aids, and other nucleating agent.

[0034]

The polypropylene resin composition thus obtained is excellent in processing, heat resistance, toughness, mechanical property, such as anti-impact property, and transparency.

[0035]

The polypropylene resin composition of the present invention is prepared by mixing the prescribed components in a conventionally known mixer (Henschel mixer, ribbon blender, or the like) and melting and kneading the mixture with a single- or twin-screw extruder or the like. The obtained resin composition can be advantageously used as a resin material for films, sheets, small bottle, syringe, ordinary utensils, automotive parts, containers, parts for electrical appliances, nonwoven fabrics and the like, and is molded by a method suitable for the intended product, such as injection molding, extrusion molding, blow molding, or the like.

[0036]

[Examples]

The following examples and comparative examples illustrate the present invention in further detail. The crystallization temperature and the haze were measured in the following manners.

[0037]

Preparation of resin composition.

To 100 parts by weight of prescribed polypropylene resin was added prescribed amounts of crystalline nucleating agent and amide compound. The mixture was milled in a Henschel mixer and kneaded in a 20 mm-diameter single screw extruder to obtain pellets.

[0038]

Measurement of crystallization temperature.

The pellets obtained by the above-mentioned procedure were injection-molded, giving a 0.5 mm-thick testing piece. The crystallization temperature of the testing piece was measured in accordance with JIS K 7121.

[0039]

Measurement of haze.

The pellets obtained were injection-molded, giving a 1 mm-thick testing piece.

The haze of the testing piece was measured in accordance with JIS K 6714.

[0040]

Examples 1 - 10

Prescribed amounts of crystalline nucleating agent and amide compound shown in table 1 were added to 100 parts by weight of propylene-ethylene random copolymer powder (MFR = 14 g/10 min). The crystallization temperature and the haze of the resin composition prepared were measured, the results of which are shown in table 1.

[0041]

Comparative Examples 1 - 7

The resin composites were made by the same process as in example 1 with the exception of no adding of the amide compound. The crystallization temperature and the haze were measured and shown in table 1.

[0042]

Examples 11 - 18

Prescribed amounts of crystalline nucleating agent and the amide compound shown in table 2 were added to 100 parts by weight of a propylene homopolymer powder (MFR = 14 g/10 min). The crystallization temperature and the haze of the resin prepared were measured and shown in table 2.

[0043]

Comparative Examples 8 - 12

The resin composites were made by the same process as in example 11 with the exception of no adding of the amide compound. The crystallization temperature and the haze were measured and shown in table 2.

[0044]

[Effect of invention]

The together-using of the crystalline nucleating agent and the amide compound related to the invention can produce a polypropylene resin composition, which has high crystallization temperature and greatly improved transparency.

Table 1

Example	Crystalline nucleating agent (wt %)						Amide compound (wt %)				Haze value %	Crystalliza- tion temperature
	DBS	MDBS	DMBS	PBF	TBBA	CHA	MCHA	CHMA	DCHA			
1	0.2						0.2			0.2	9.3	111
2	0.2										11.0	111
3		0.2					0.2				7.7	115
4			0.2				0.2				7.6	115
5				0.2			0.2				24.7	115
6					0.2		0.1				16.4	113
7		0.1					0.2				9.3	114
8		0.1				0.2					13.4	114
9		0.1						0.2			13.0	114
10					0.2		0.2				22.2	115
Comp. Example												
1	0.2										20.3	110
2		0.2									11.5	114
3		0.1									21.9	113
4			0.2								11.6	115
5				0.2							42.0	115
6					0.2						49.3	113
7						0.2					48.2	114

Table 2

Exarr,ple	Crystalline nucleating agent (wt %)						Amide compound (wt %)				Haze value %	Crystalliza- -tion temperature
	DBS	MDBS	DMBS	PBF	TBBA	CHA	MCHA	CHMA	DCHA			
11	0.2					0.2					22.4	124
12	0.2						0.2				19.4	124
13	0.2							0.2			21.3	124
14	0.2								0.2		20.5	124
15		0.2					0.2				17.0	130
16			0.2				0.2				16.9	130
17				0.2			0.2				23.8	132
18					0.2	0.2					32.9	130
Comp. Example												
8	0.2											124
9		0.2										131
10			0.2									131
11				0.2								132
12					0.2							129

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-278374

(43) 公開日 平成7年(1995)10月24日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 L 23/10

C 0 8 K 5/20

識別記号

KEW

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-93763

(22) 出願日 平成6年(1994)4月6日

(71) 出願人 000191250

新日本理化学株式会社

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地

(72) 発明者 北川 宏

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新

日本理化学株式会社内

(72) 発明者 梁 吉孝

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新

日本理化学株式会社内

(72) 発明者 池田 直紀

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新

日本理化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

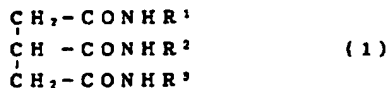
【目的】 結晶化温度が高く、且つ透明性が大幅に改良されたポリプロピレン系樹脂組成物を提供する。

【構成】 本発明に係るポリプロピレン系樹脂組成物は、ポリプロピレン系樹脂と、結晶化核剤とトリカルバリル酸系アミド化合物とを含有する。ここで、効果的な結晶化核剤として、芳香族カルボン酸金属塩、芳香族カルボン酸無水物、芳香族リン酸エステル金属塩、芳香族リン酸エステルのアミン塩及びソルビトール系誘導体が挙げられ、特にソルビトール系誘導体が推奨される。

【特許請求の範囲】

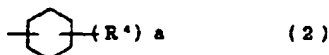
【請求項1】 ポリプロピレン系樹脂と、結晶化核剤と一般式(1)で表される1種若しくは2種以上のトリカルバリル酸系アミド化合物とを含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

【化1】

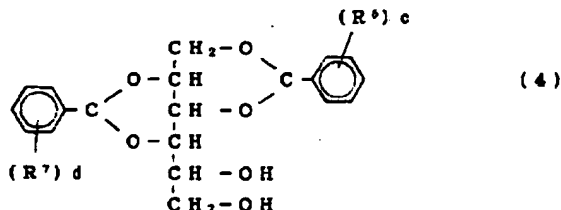


【式中、R¹、R²、R³は同一又は異なって、水素原子、シクロアルキル基、一般式(2)又は一般式(3)で表される基を表す。但し、R¹、R²、R³の何れもが水素原子であることはない。】

【化2】



【式中、R⁴は炭素数1～3のアルキル基を表す。aは*



【式中、R⁶、R⁷は同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基又はハロゲン基を表す。c、dは同一又は異なって、0～3の整数を表す。】

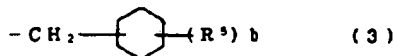
【請求項4】 ソルビトール誘導体が、ジベンジリデンソルビトール、ビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(2,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(3,5-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(p-クロロベンジリデン)ソルビトール、ベンジリデン-p-クロロベンジリデンソルビトール、ベンジリデン-アルキル置換ベンジリデンソルビトールである請求項1又は請求項2に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項5】 アミド系化合物が、トリカルバリル酸トリシクロヘキシルアミド、トリカルバリル酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)、トリカルバリル酸トリシクロヘキサメチルアミド及び/又はトリカルバリル酸トリス(2,3-ジメチルシクロヘキシルアミド)である請求項1～4の何れかの項に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項6】 ポリプロピレン系樹脂100重量部に対し、結晶化核剤及びアミド系化合物を夫々0.001～5重量部配合してなる請求項1～5の何れかの項に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

*1～5の整数を表す。】

【化3】

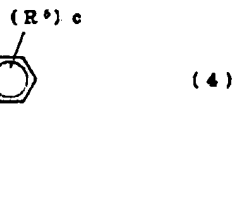


【式中、R⁵は炭素数1～3のアルキル基を表す。bは0～5の整数を表す。】

【請求項2】 結晶化核剤が、芳香族カルボン酸金属塩、芳香族カルボン酸無水物、芳香族リン酸エステルの金属塩、芳香族リン酸エステルのアミン塩及びソルビトール系誘導体よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物である請求項1に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項3】 ソルビトール誘導体が、一般式(4)で表される化合物である請求項1又は請求項2に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【化4】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、透明性の改善されたポリプロピレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレン系樹脂は、成形性、機械特性、電気特性等が優れているために、フィルム成形、シート成形、ブロー成形、射出成形等の素材として、様々な分野に応用されている。

【0003】 しかし、当該樹脂は、一般的には優れた物性を有しているものの結晶性であるために透明性が良くないという問題点があり、その応用分野においては商品価値を損なっている場合がある。

【0004】 今までにポリプロピレン系樹脂の結晶性及び/又は透明性を改良することを目的として種々の試みが行われてきた。例えば、ポリプロピレン系樹脂に対し、カルボン酸の金属塩、芳香族カルボン酸の金属塩又は無水物、芳香族リン酸エステルの金属塩又は脂肪族多価アミンの塩、脂肪族ジカルボン酸のアミン塩や金属塩、ソルビトール誘導体等を結晶化核剤として添加する方法が知られている。

【0005】 しかしながら、これらの化合物の中には効果が不十分であったり、樹脂の改質効果を示す結晶化核剤に対しても、その用途によっては、更に高い透明性が求められており、尚、改善の余地が認められる。

50 【0006】

3

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述したような結晶化核剤の問題点を解消し、透明性のより向上したポリプロピレン系樹脂組成物を提案することを目的とする。

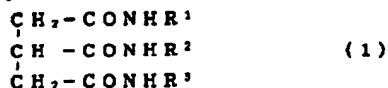
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる現状に鑑み、当該課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、ポリプロピレン系樹脂に対し、従来公知の結晶化核剤と特定の構造を有するアミド系化合物とを併用することで、透明性の改善効果を示し得ることを見だし、か

10 かる知見に基づいて本発明を完成するに至った。
【0008】即ち、本発明に係るポリプロピレン系樹脂組成物は、結晶化核剤と一般式(1)で表される1種若しくは2種以上のトリカルバリル酸系アミド化合物を含有することを特徴とする。

【0009】

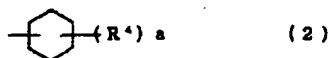
【化5】



【式中、R¹、R²、R³は同一又は異なって、水素原子、シクロアルキル基、一般式(2)又は一般式(3)で表される基を表す。但し、R¹、R²、R³の何れもが水素原子であることはない。】

【0010】

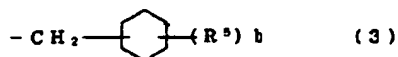
【化6】



【式中、R⁴は炭素数1~3のアルキル基を表す。aは1~5の整数を表す。】

【0011】

【化7】



【式中、R⁵は炭素数1~3のアルキル基を表す。bは0~5の整数を表す。】

【0012】一般式(1)で示されるアミド系化合物は、所定のトリカルバリル酸又はその無水物又はそのエステルと1種若しくは2種以上のモノアミンとを従来公知の方法に従ってアミド化することにより容易に調製することができ

【0013】本発明に係るアミド系化合物には、モノアミド化合物、ジアミド化合物及びトリアミド化合物の何れのアミド系化合物も含まれる。

【0014】当該モノアミンとしては、シクロヘキシル

4

アミン、2-メチルシクロヘキシルアミン、3-メチルシクロヘキシルアミン、4-メチルシクロヘキシルアミン、2,3-ジメチルシクロヘキシルアミン、2,4-ジメチルシクロヘキシルアミン、2,5-ジメチルシクロヘキシルアミン、2,6-ジメチルシクロヘキシルアミン、3,4-ジメチルシクロヘキシルアミン、3,5-ジメチルシクロヘキシルアミン、3,6-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリメチルシクロヘキシルアミン、テトラメチルシクロヘキシルアミン、ヘキサメチルシクロヘキシルアミン、シクロヘキサメチルアミン、メチルシクロヘキサメチルアミン、ジメチルシクロヘキサメチルアミン、トリメチルシクロヘキサメチルアミン等が例示される。

【0015】本発明に係る結晶化核剤としては、一般にポリプロピレン系樹脂組成物の結晶化温度及び/又は透明性を高め得る化合物であれば特に限定されるものではなく、具体的には、芳香族カルボン酸金属塩、芳香族カルボン酸無水物、芳香族リン酸エステルの金属塩、芳香族リン酸エステルのアミン塩及びソルビトール系誘導体よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物が例示され、中でもソルビトール系誘導体が推奨される。

【0016】芳香族カルボン酸の金属塩としては、安息香酸ナトリウム、p-tert-ブチル安息香酸ナトリウム、ヒドロキシビス(p-tert-ブチル安息香酸)アルミニウム(以下「TBBA」と略記する。)等が例示される。

【0017】芳香族カルボン酸の無水物としては、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、アルキル置換安息香酸の無水物等が例示される。

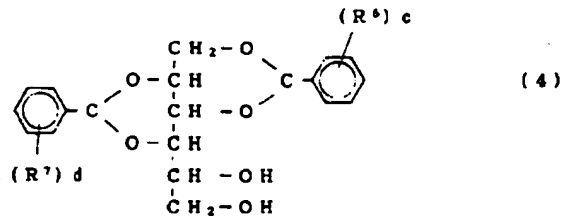
【0018】芳香族リン酸エステルの金属塩としては、リン酸ビス(p-tert-ブチルフェニル)ナトリウム、リン酸2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ナトリウム(以下「PBF」と略記する。)等が例示される。

【0019】芳香族リン酸エステルのアミン塩としては、リン酸2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)と脂肪族多価アミンのアミン塩等が例示される。

40 【0020】ソルビトール系誘導体としては、一般式(4)で表される対称型又は非対称型のジアセタール化合物が例示される。

【0021】

【化8】



【式中、 R' 、 R'' は同一又は異なつて、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基又はハロゲン基を表す。 c 、 d は同一又は異なつて、0～3の整数を表す。】

【0022】当該ジアセタール化合物として、より詳しくは、ジベンジリデンソルビトール（以下「DBS」と略記する。）、ビス（ p -メチルベンジリデン）ソルビトール（以下「MDBS」と略記する。）、ビス（ p -エチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（2,4-ジメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（3,4-ジメチルベンジリデン）ソルビトール（以下「DMBS」と略記する。）、ビス（3,5-ジメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（ p -クロロベンジリデン）ソルビトール、ベンジリデン- p -クロロベンジリデンソルビトール、ベンジリデン-アルキル置換ベンジリデンソルビトール等が例示される。

【0023】尚、本発明に係る結晶化核剤は、本発明の効果を損なわない限り単独で又は2種以上を適宜組み合わせ併用しても良い。

【0024】本発明に係る結晶化核剤とアミド系化合物との組み合わせにおいて、特にその併用効果が優れているものとして、ソルビトール系誘導体と、トリカルバリル酸トリシクロヘキシルアミド（以下「CHA」と略記する。）、トリカルバリル酸トリス（2-メチルシクロヘキシルアミド）（以下「2MCHA」と略記する。）、トリカルバリル酸トリシクロヘキサメチルアミド（以下「CHMA」と略記する。）、トリカルバリル酸トリス（2,3-ジメチルシクロヘキシルアミド）（以下「DCHA」と略記する。）よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上のアミド系化合物との組み合わせが例示できる。

【0025】本発明に係るトリカルバリル酸系アミドは、結晶化核剤の種類に関わらず、結晶化温度に悪影響を与えることなく透明付与効果を示すことから、ポリプロピレン系樹脂組成物の顕著な透明性改質剤として作用していると考えられる。

【0026】本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂とは、プロピレンを構成成分としてなる重合体であつて、プロピレン単独重合体、プロピレンと他の α -オレフィン類（例えばエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1等）や酢酸ビニル等とのランダム又はブロック共重合体或いは前記ポリプロピレン樹脂系と少量の熱可塑性樹脂（例えば、

高密度ポリエチレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン等）とのブレンドポリマーが例示される。特にプロピレン単独重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体系の樹脂に対して本発明に係る結晶化核剤とアミド系化合物の併用効果は大きい。

【0027】かかる重合体を製造するために適用される触媒としては、一般に使用されているチーグラ-ナツタ型触媒はもちろん、遷移金属化合物（例えば、三塩化チタン、四塩化チタン等のチタンのハロゲン化物）を塩化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウムを主成分とする担体に保持してなる触媒と、アルキルアルミニウム化合物（トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド等）とを組み合わせる触媒系も使用できる。

【0028】ポリプロピレン系樹脂成分のメルトフローレート（以下「MFR」と略記する。JIS K 6758-1981）は、その適用する成形方法により適宜選択され、通常、0.1～200g/10分程度、好ましくは0.5～100g/10分程度である。

【0029】本発明に係る結晶化核剤の配合量は、所定の効果が得られる限り特に限定されず適宜選択することができるが、通常、ポリプロピレン系樹脂100重量部に対し、結晶化核剤0.001～5重量部程度、より好ましくは0.01～2重量部程度である。

【0030】又、本発明に係るアミド系化合物の配合量は、所定の効果が得られる限り特に限定されず適宜選択することができるが、通常、ポリプロピレン系樹脂100重量部に対し、0.001～5重量部程度、より好ましくは0.01～2重量部程度である。

【0031】結晶化核剤及びアミド系化合物を配合するに際し、夫々0.001重量部未満の場合には所定の透明改質効果が得られにくく、5重量部を越えて配合した場合には配合量に見合うだけの透明改質効果が期待できず、実際的でないばかりか不経済であつて、いずれの場合も好ましくない。

【0032】本発明に係るポリプロピレン系樹脂組成物には、使用目的やその用途に応じて適宜、従来公知のポリプロピレン用改質剤を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

【0033】かかるポリプロピレン用改質剤としては、例えば、ポリオレフィン等衛生協議会編「ポジティブリストの添加剤要覧」（1990年10月）に記載されている各種添加剤が挙げられ、より具体的には、安定剤

(金属化合物、エポキシ化合物、窒素化合物、燐化合物、硫黄化合物等)、紫外線吸収剤(ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等)、酸化防止剤(フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物、イオウ系化合物等)、界面活性剤、滑剤(パラフィン、ワックス等の脂肪酸炭化水素、炭素数8~22の高級脂肪酸、炭素数8~22の高級脂肪酸金属(Al、Ca、Mg、Zn)塩、炭素数8~18の脂肪酸、炭素数8~22の脂肪酸アルコール、ポリグリコール、炭素数4~22の高級脂肪酸と炭素数4~18の脂肪酸1価アルコールとのエステル、炭素数8~22の高級脂肪酸アミド、シリコーン油、ロジン誘導体等)、充填剤(タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、パーライト、珪藻土、炭酸カルシウム、ガラス繊維等)、発泡剤、発泡助剤、ポリマー添加剤の他、可塑剤(ジアルキルフタレート、ジアルキルヘキサヒドロフタレート等)、架橋剤、架橋促進剤、帯電防止剤、難燃剤、分散剤、有機無機の顔料、加工助剤、他の核剤等の各種添加剤が例示される。

【0034】かくして得られるポリプロピレン樹脂組成物は、成形性、耐熱性及び剛性、耐衝撃性等の機械特性に優れ、且つ透明性に優れる。

【0035】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、所定の成分を従来公知の混合装置(ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等)を用いて混合した後、一軸或いは二軸の押出機等で熔融混練して製造され、得られた樹脂組成物は、フィルム、シート、小型容器、注射器、日用雑貨品、自動車部品、コンテナ、家電部品、不織布等の樹脂材料として好適であり、その目的とする製品に依じて射出成形、押出成形、ブロー成形等の各種成形法により成形される。

【0036】

【実施例】以下、実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。尚、結晶化温度及びヘイズは下記の方法に従って測定した。

【0037】樹脂組成物の調製

所定のポリプロピレン系樹脂100重量部に所定量の結

晶化核剤及びアミド系化合物を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、20mmφの一軸押出機でペレット化する。

【0038】結晶化温度の測定

上記で得られたペレットを射出成形して厚さ0.5mmの試験片を得る。この試験片の結晶化ピーク温度をJISK 7121に準拠して測定する。

【0039】ヘイズの測定

上記で得られたペレットを射出成形して厚さ1mmの試験片を得る。この試験片のヘイズをJISK 6714に準拠して測定する。

【0040】実施例1~10

プロピレン-エチレンランダムコポリマー粉末(MFR=14g/10分)100重量部に対し、第1表に示す結晶化核剤及びアミド系化合物を所定量添加して樹脂組成物を調製し、このものの結晶化温度及びヘイズを測定した。得られた結果を第1表に示す。

【0041】比較例1~7

アミド系化合物を添加しない他は実施例1と同様にして樹脂組成物を調製し、このものの結晶化温度及びヘイズを測定した。得られた結果を第1表に示す。

【0042】実施例11~18

プロピレンホモポリマー粉末(MFR=14g/10分)100重量部に第2表に示す結晶化核剤及びアミド系化合物を所定量添加して樹脂組成物を調製し、このものの結晶化温度及びヘイズを測定した。得られた結果を第2表に示す。

【0043】比較例8~12

アミド系化合物を添加しない他は実施例11と同様にして樹脂組成物を調製し、このものの結晶化温度及びヘイズを測定した。得られた結果を第2表に示す。

【0044】

【発明の効果】本発明に係る結晶化核剤とアミド系化合物とを併用することにより、結晶化温度が高く、且つ透明性が大幅に改善されたポリプロピレン系樹脂組成物を得ることができる。

【表1】

第 1 表

	結晶化剤 (重量部)					アミド系化合物 (重量部)					ヘイズ	結晶化温度
	DBS	MDBS	DMBS	PBF	TBBA	CHA	MCHA	CHMA	DCHA	(%)	(℃)	
実施例 1	0.2						0.2			9.3	111	
実施例 2	0.2								0.2	11.0	111	
実施例 3		0.2					0.2			7.7	115	
実施例 4			0.2				0.2			7.6	115	
実施例 5				0.2			0.2			24.7	115	
実施例 6				0.1			0.1			16.4	113	
実施例 7		0.1					0.2			9.3	114	
実施例 8		0.1				0.2				13.4	114	
実施例 9		0.1						0.2		13.0	114	
実施例 10					0.2		0.2			22.2	115	
比較例 1	0.2									20.3	110	
比較例 2		0.2								11.5	114	
比較例 3		0.1								21.9	113	
比較例 4			0.2							11.6	115	
比較例 5				0.2						42.0	115	
比較例 6				0.1						49.3	113	
比較例 7					0.2					48.2	114	

【表2】

20

第 2 表

	結晶化剤 (重量部)					アミド系化合物 (重量部)				ヘイズ	結晶化温度
	DBS	MDBS	DMBS	PBF	TBBA	CHA	MCHA	CHMA	DCHA	(%)	(℃)
実施例 11	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	22.4	124
実施例 12	0.2					19.4				124	
実施例 13	0.2					21.3				124	
実施例 14	0.2					20.5	124				
実施例 15						17.0	130				
実施例 16			0.2			0.2				16.9	130
実施例 17				0.2		0.2				23.8	132
実施例 18					0.2	0.2				32.9	130
比較例 8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2					58.5	124
比較例 9						20.3	131				
比較例 10						21.8	131				
比較例 11						40.1	132				
比較例 12						50.4	129				

フロントページの続き

(72)発明者 吉村 雅史

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内

(72)発明者 溝口 和昭

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内